

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 940 461 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
08.09.1999 Patentblatt 1999/36

(51) Int. Cl.⁶: C09J 163/00, C09J 175/00,
C09J 123/02, D06M 23/16,
C09J 167/00, C09J 177/00

(21) Anmeldenummer: 99100794.9

(22) Anmeldetag: 18.01.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 03.03.1998 DE 19808809

(71) Anmelder:
CREANOVA Spezialchemie GmbH
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:
• Gurke, Thorsten
45721 Haltern (DE)
• Simon, Ulrich
44625 Herne (DE)
• Losensky, Hans-Willi Dr.
45772 Marl (DE)

(74) Vertreter: Olbricht, Gerhard Dr.
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
Patente - Marken
Bau 1042 - PB 15
45764 Marl (DE)

(54) Vernetzende Basisschicht für Fixiereinlagen nach dem Doppelpunktverfahren

(57) Es wird eine vernetzbare Schmelzklebermasse für die Beschichtung und/oder Laminierung von Flächengebilden beschrieben, wobei die Vernetzungskomponente durch eine Polyolefin-Matrix geschützt wird und erst in der Schmelze vernetzt.

EP 0 940 461 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine vernetzbare Schmelzkleberbeschichtung auf Basis einer Pulvermischung aus einem handelsüblichen, aminterminierten Copolyamid oder Copolyester und einem pulverisierten Extrudat, bestehend aus einem ataktischen Polyolefin und einem pulvelförmigen Isocyanat oder einem Epoxid, zur Herstellung eines Basispunktes als Rückschlagsperre bei der Doppelpunktbeschichtung. Der Oberpunkt besteht aus einem amingeregelten Copolyamid, um eine gute Anbindung an den Unterpunkt zu gewährleisten. Insbesondere betrifft die Erfindung eine Schmelzklebermasse zum rasterförmigen Beschichten von fixierbaren Einlagestoffen für die Bekleidungsindustrie, speziell Oberbekleidung. Statt des Copolyamids können auch OH-Gruppen terminierte Copolyester eingesetzt werden.

[0002] Um die Probleme hinsichtlich der reduzierten Wasch- und Reinigungsbeständigkeit sowie hinsichtlich der schwächeren Haftung zu lösen, sind verbesserte Schmelzklebermassen, aber auch verbesserte Beschichtungstechnologien entwickelt worden. Duo- oder Doppelpunktbeschichtungen sind z. B. in den Patenten DE-B 22 14 236, DE-B 22 31 723, DE-B 25 36 911 und DE-B 32 30 579 beschrieben.

[0003] Die Beschichtungsträger wurden dadurch verbessert, daß feinere Garne mit feintitriegen Einzelfasern bis hin zum Microfaserbereich sowie Synthetikgarne, beispielsweise Hochbauschacryl- oder Polyestergarne, verwendet werden. Die ursprünglich verwendeten Gewebe sind weitgehend durch Webwirk- und Wirkvliese ersetzt worden, wobei die zuletzt genannten Stoffe eine Kombination aus Vliesen mit Wirkwaren darstellen. Diese neuen Kombinationen führen zu sehr weichen aber auch sehr offenen Konstruktionen, die noch höhere Anforderungen an die Beschichtungsmethoden und Schmelzklebermassen stellen, besonders hinsichtlich Rückschlag und Durchschlag der Schmelzklebermasse.

[0004] Kosten und Qualitätsgründe haben dazu geführt, daß die Beschichtungsmenge, die pro m² Einlagenstoff aufgebracht wird, deutlich reduziert wurde. Während früher Auftragsmengen von 18 - 25 g/m² üblich waren, liegen diese heute bei 7 - 15 g/m².

[0005] Trotz dieser kleinen Mengen muß eine ausreichende Haftung und Beständigkeit gewährleistet sein, d.h., daß der Schmelzkleber nicht in die Einlage wegschlagen darf, denn dann steht er zur eigentlichen Verklebung nicht mehr zur Verfügung.

[0006] Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine wirkungsvolle Rückschlagsperre zu finden, die bei verminderter Beschichtungsmenge eine hohe Haftfestigkeit, eine gute Anbindung des Oberpunktes an die Basisschicht und eine gute Wasch- und Reinigungsbeständigkeit aufweist.

[0007] Es sind eine Reihe von Rückschlagsperren bekannt: vernetzende Acrylat- oder Polyurethandisper-

sionen oder pulvergefüllte Pasten auf Basis hochschmelzender Copolyamide und Polyethylen oder hochviskoser thermoplastischer Polyurethanpulver.

[0008] Alle Systeme haben mehr oder weniger große Nachteile bei der Applikation, der Anbindung an den Oberpunkt oder Beständigkeit gegen Wäsche. Außerdem sind die Dispersionen auf rauhen, haarigen Einlagen nicht einsetzbar.

[0009] Bei der Beschichtung selbstvernetzender Acrylat- oder Polyurethandispersionen kommt es schon während der Beschichtung zu teilweiser Vernetzung, was zu Schablonenbelag und damit Verstopfung der Schablonenlöcher führt. Aufwendiges Reinigen der Anlage ist notwendig. Zu großen Schwierigkeiten kommt es, wenn produktionsbedingter Stillstand eintritt. Außerdem ist die Anbindung des Oberpunktes an die Basisschicht ein Problem. Die hochviskosen pulvergefüllten Systeme auf Basis Polyamid, Polyethylen und Polyurethan erfüllen nicht die geforderte Rückschlagsicherheit.

[0010] Bisher ist es nicht gelungen, ein stabiles vernetzbares System für den Basispunkt zu schaffen. Entweder konnten die vorzugsweise einsetzbaren Isocyanate nicht gegen Wasser stabilisiert werden (Matrix für Beschichtungspasten) oder die Aktivierungstemperaturen für die Vernetzung (größer 160 °C) waren zu hoch.

[0011] Es ist nun überraschenderweise gelungen, ein sehr reaktives System gemäß der Patentansprüche mit einer Aktivierungstemperatur im Bereich von ca. 100 bis 130 °C und Wasserbeständigkeit herzustellen. Die erfindungsgemäße vernetzbare Schmelzklebermasse für die Beschichtung und/oder Laminierung von Flächengebilden, zeichnet sich dadurch aus, daß die in der Schmelzklebermasse vorhandenen reaktionsfähigen Komponenten erst in der Schmelze unter Vernetzung reagieren. Die Vernetzungskomponente wird dabei durch Extrusion in ein Polyolefin in der Schmelze eingearbeitet.

[0012] In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein handelsübliches Copolyamid mit Aminendgruppen mit einem trimerisierten Diisocyanat, das durch Extrusion mit einem ataktischen Polyolefin passiviert wurde, gemischt und als wässrige Paste im Rotationssiebdruck verarbeitet. Anstelle des Copolyamids kann auch ein Copolyester eingesetzt werden. Bei der anschließenden Trocknung im Ofen bei ca. 120 °C wird die Vernetzung innerhalb von einigen Sekunden eingeleitet, damit eine vernetzte Rückschlagsperre für den Doppelpunkt erhalten wird. Damit können die üblichen Probleme isocyanathaltiger Systeme umgangen werden, die zum Beispiel darin bestehen, daß verkappte Isocyanate (Caprolactam oder Oxime als Verkappungsmittel oder durch Dimerisierung erhalten) zu hohe Aktivierungstemperaturen benötigen, außerdem sollten bei der Fixierung keine Fremdstoffe frei werden. Das andere Problem war, daß nicht blockierte Isocyanate schon in der Paste mit Wasser abreagieren.

[0013] Es mußte das Isocyanat gegen Wasser stabilisiert werden, auch gegen Diffusion von Luftfeuchtigkeit, um bei relativ niedrigen Temperaturen die Aktivierbarkeit zu gewährleisten. Dieses gelang überraschenderweise, indem das Isocyanat in ein Polyolefin-Polymer, vorzugsweise ataktisches Polypropylen, durch Extrusion eingebunden wurde, das kein Wasser durch Diffusion aufnimmt und einen Schmelzpunkt von ca. 120 °C hat, und so niedrigviskos ist, so daß es möglich ist, beim Verpressen eine Reaktion des amingeregelten Copolyamids mit dem Isocyanat zu erreichen. Es eignen sich feste Isocyanate mit mehr als 2 freien NCO-Gruppen und einem Schmelzbereich von 100 bis 130 °C. Das Polymer der Matrix darf mit dem Isocyanat nicht reagieren. Als Vernetzungskomponente eignen sich auch Epoxide mit einem Schmelzbereich von 90 bis 130 °C, vorzugsweise 100 bis 120 °C, einem Molekulargewichtsbereich von 2 000 bis 6 000, vorzugsweise 2 500 bis 3 000, und mehr als 2 Epoxidgruppen pro Molekül, als Beispiel sei Bisphenol A erwähnt.

[0014] Als Polymermatrix wird bevorzugt ataktisches Polypropylen eingesetzt. Es sollte eine Schmelzviskosität von 8 000 bis 50 000 mPas bei 190 °C und einen Erweichungsbereich von 80 bis 150 °C, bevorzugt eine Schmelzviskosität von 8 000 bis 30 000 mPas bei 190 °C und einen Erweichungsbereich von 100 bis 140 °C, aufweisen. Als handelsübliche Produkte eignen sich z.B. VESTOPLAST 408, 308, 508, 520, 703, 704, 708 und 750 von der Hüls AG. Das Polyolefin kann auch ein ataktisches α -Olefins-Copolymer oder ein Terpolymer auf der Basis von Ethen, Propen und 1-Buten mit den oben beschriebenen Eigenschaften sein. Um eine besonders gute Anbindung des Oberpunktes an den Basispunkt zu erreichen, empfiehlt es sich, ein amingeregeltes Copolyamid als Oberpunktmaterial einzusetzen. Geeignete Produkte für den Basis- und Oberpunkt sind niedrigviskose, niedrigschmelzende Typen. Der Schmelzpunkt sollte zwischen 90 und 150 °C, bevorzugt zwischen 115 und 130 °C, betragen mit einer Lösungsviskosität eta rel im Bereich von 1,2 bis 1,7, vorzugsweise 1,25 bis 1,4. Dadurch reagiert die Grenzschicht mit der Isocyanatpaste und schafft eine sehr beständige Verbindung der beiden Punkte. Die Beschichtungsmengen für den Basispunkt sollten 2 bis 5 g/m² betragen, bevorzugt 2,5 bis 4 g/m², für den Oberpunkt je nach Anwendung 4 bis 8 g/m², besonders 5 bis 7 g/m². Statt des Copolyamids können auch OH-Gruppen terminierte Copolyester auf Basis Terephthalsäure, Isophthalsäure und Butandiol oder Butandiol in Kombination mit kleinen Mengen anderer Diole wie z. B. Hexandiol oder Polyethylenglykol, mit Schmelzpunkten von 100 bis 150 °C, eingesetzt werden.

[0015] Der Basispunkt kann als Paste rasterförmig aufgetragen werden. Ebenso kann die reaktive Pulvermischung durch einen Streuprozeß appliziert werden.

Beispiele:

- [0016] 33,3 Gew.-% VESTANAT T 1890 wurden in einem Extruder bei 125 °C mit 66,6 Gew.-% VESTOPLAST 408 homogen gemischt, granuliert, kaltvermaßt und über ein 50 µm Sieb klassiert.
[0017] 25 Gew.-% des oben beschriebenen Pulvers wurden mit 75 Gew.-% VESTAMELT X 1027-P1 im Schnellmischer gemischt.
[0018] Dieses Pulvergemisch wurde mit gängigen Dispergatoren und Verdickern, z. B. INTRASOL 12/18/5 und MIROX TX, der Firma Stockhausen, wie in DE-B 20 07 971, DE-B 22 29 308, DE-B 24 07 505 und DE-B 25 07 504 beschrieben, zu einer druckbaren Paste verarbeitet und mit einer Rotationssiebdruckanlage mit einer CP 66 Schablone auf ein 35 g Polyesterergewirk mit Hochbauschgarn gedruckt. Der Auftrag betrug 2 g/m². Auf den noch nassen Pastenpunkt wurde VESTAMELT X 1027-P816 aufgestreut, der Überschuß abgesaugt und im Trockenofen bei 130 °C getrocknet und angesintert. Der Oberpunkt hatte eine Auflage von 5 g/m², so daß das Gesamtgewicht 7 g/m² betrug.

Pastenrezeptur des Basispunktes:

- [0019]
- | | |
|---------|--|
| 1 500 g | Wasser |
| 35 g | MIROX TX (Polyacrylsäurederivat) |
| 30 40 g | INTRASOL 12/18/5 (ethoxierter Fettalkohol) |
| 600 g | reaktives Pulvergemisch aus VESTOPLAST 408 und VESTANAT T 1890 |

Ergebnis:

- [0020] Ein 5 cm breiter Streifen dieser Einlage wurde gegen einen silikonisierten Blusenstoff aus einer Baumwoll-Polyestermischung bei einer Fugentemperatur von 127 °C, 10 s und einem Lineardruck von 4 N fixiert, anschließend wurde der Verbund einer 60 °C-Wäsche unterzogen.

- Primärhaftung: 16 N/5 cm
45 60 °C Wäsche: 12 N/5 cm
Rückvernietung: 0,1 N/10 cm

Vergleichsbeispiel:

- [0021] Auf der gleichen Einlage wurde ein Pastensystem auf Basis Polyamid/Polyethylen appliziert und mit dem gleichen Oberpunktmaterial bestreut, getrocknet und gesintert. Es wurden die gleichen Mengen an Basispunkt und Oberpunkt aufgetragen.

Pastenrezeptur:

[0022]

1 500 g	Wasser	5
35 g	MIROX TX	
40 g	INTRASOL 12/18/5	
400 g	SCHÄTTIFIX 1820 (ND-Polyethylen)	
200 g	VESTAMELT 751-P1	

[0023] Das SCHÄTTIFIX 1820 ist ein Niederdruck-Polyethylen mit einem Schmelzpunkt von 128- 130 °C und einem MFR-Wert von 20 g/10 min.

Ergebnis:

[0024]

Primärhaftung:	9 N/ 5 cm
60 °C Wäsche:	5 N/ 5 cm
Rückvernetzung:	0,9 N/ 10 cm

[0025] Der Vorteil der neuen Technologie ist, daß schon bei den Trockenbedingungen der Unterpunkt vernetzt und noch während des Aufschmelzens der Oberpunkt aufgrund seiner Aminterminierung mit dem Unterpunkt vernetzt und dadurch eine optimale Anbindung erhält. Da nach der Beschichtung der Unterpunkt stark im Molekulargewicht aufgebaut ist, kann er nicht mehr in das Gewirk absinken. Bei der anschließenden Fixierung wird das niedrigviskose Polyamid des Oberpunktes gezwungen, gegen den zu fixierenden Oberstoff zu fließen, da er nicht nach unten wegfließen kann, dadurch werden schon mit kleinsten Schmelzklebermengen sehr hohe Haftungen erzielt. Die Trennschicht zwischen Oberpunkt und Basispunkt, die bisher die Schwäche des Systems war, besonders bei der Wäsche, kann nicht so stark hydrolytisch angegriffen werden wie bei bisher bekannten Systemen und zeigt deshalb wesentlich höhere Beständigkeiten.

Eingesetzte Produkte:

[0026]

VESTAMELT X 1027-P1 ist ein ternäres Copolyamid der Hüls AG auf Basis LL, CL und DDS/MPD mit Aminendgruppen, Schmelzpunkt 120 °C, Aminendgruppen 100 - 400 mVal/kg, bevorzugt 250 - 350 mVal/kg.

VESTOPLAST 408-P1 ist ein ataktisches α -Olefin-Co-Terpolymer der Hüls AG mit einem Erweichungspunkt von 118 °C und einer Schmelzviskosität bei 190 °C von 8 000 mPas.

VESTANAT T 1890/100 ist ein Polyisocyanat mit einer Funktionalität von 3 - 4, der Schmelzpunkt

liegt bei 100 - 115 °C. Es ist ein Produkt der Hüls AG.

Patentansprüche

1. Vernetzbare Schmelzklebermasse für die Beschichtung und/oder Laminierung von Flächen gebilden,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Vernetzungskomponente in einer Polyolefinmatrix eingebunden ist und die reaktionsfähigen Komponenten erst in der Schmelze unter Vernetzung reagieren.
2. Schmelzklebermasse nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Vernetzungskomponente durch Extrusion in ein Polyolefin in der Schmelze eingearbeitet wird.
3. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Polyolefin ein ataktisches Polypropylen mit einer Schmelzviskosität von 8 000 bis 50 000 mPas (bei 190 °C) mit einem Erweichungspunkt von 80 bis 150 °C ist.
4. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Polyolefin ein ataktisches Terpolymer auf Basis von Ethen, Propen und 1-Buten mit einer Schmelzviskosität von 8 000 bis 50 000 mPas (bei 190 °C) und einem Erweichungspunkt von 80 bis 150 °C ist.
5. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Polyolefin eine Schmelzviskosität von 8 000 bis 30 000 mPas (bei 190 °C) und einen Erweichungspunkt von 100 bis 140 °C hat.
6. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Vernetzungskomponente aus der Gruppe der Isocyanate stammt und mehr als zwei reaktive Gruppen pro Molekül hat.
7. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Isocyanat einen Schmelzbereich von 100 bis 130 °C aufweist.
8. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,

- dadurch gekennzeichnet,
daß als Vernetzungskomponente ein Epoxid mit
einem Schmelzbereich von 90 bis 130 °C, einem
Molekulargewichtsbereich von 2 000 bis 6 000 und
mehr als zwei Epoxidgruppen pro Molekül einge- 5
setzt wird
9. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, 10
daß als Vernetzungskomponente ein pulverförmiges Isocyanat in ein ataktisches Polyolefin durch
Extrusion eingebunden wird und mit einer zweiten
Komponente, die ein Copolyamid oder Copolyester
ist, reagiert. 15
10. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, 20
daß die zweite Komponente ein amingeregeltes
Copolyamid mit einem Schmelzbereich von 90 bis
150 °C und einer Lösungsviskosität eta rel im
Bereich von 1,2 bis 1,7 ist.
11. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen 25
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die reaktive Pulvermischung durch einen
Streuprozeß appliziert wird. 30
12. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die reaktive Pulvermischung in einer wässrigen
Paste dispergiert ist und durch Rotationssiebdruck 35
auf ein Flächengebilde appliziert wird.
13. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, 40
daß das reaktive Pulvergemisch als Basispunkt für
die Doppelpunkttechnologie als Durchschlagsperre
eingesetzt wird.
14. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen 45
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Basispunkt aus einer Pulvermischung
besteht und als Paste rasterförmig aufgetragen
wird. 50
15. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Oberpunkt aus einem amingeregelten 55
Copolyämid besteht.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 10 0794

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)						
X	US 5 091 469 A (OLSEN DAVID J ET AL) 25. Februar 1992 * Seite 1, Spalte 1, Zeile 25 – Spalte 2, Zeile 60; Ansprüche 1-3 * * Seite 2, Spalte 4, Zeile 5 – Zeile 40 *	1-5, 7, 8	C09J163/00 C09J175/00 C09J123/02 D06M23/16 C09J167/00 C09J177/00						
Y		10-15							
D, Y	US 4 183 978 A (HEFELE JOSEF) 15. Januar 1980 * das ganze Dokument *	10-15							
A	US 3 931 077 A (UCHIGAKI TAKU ET AL) 6. Januar 1976 * das ganze Dokument *	1-15							
A	US 5 677 038 A (SIMON ULRICH ET AL) 14. Oktober 1997 * Seite 3, Spalte 3, Zeile 12 – Seite 3, Spalte 4, Zeile 25 * * Seite 4, Spalte 5, Zeile 35 * * Seite 5, Spalte 8, Zeile 34 *	6, 9							
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)						
			C09J D06M C08G						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>15. Juni 1999</td> <td>Bergmans, K</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	15. Juni 1999	Bergmans, K
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	15. Juni 1999	Bergmans, K							

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 0794

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-06-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5091469 A	25-02-1992	CA	2078880 A	29-12-1991
		EP	0536239 A	14-04-1993
		WO	9200364 A	09-01-1992
US 4183978 A	15-01-1980	DE	2214236 A	04-10-1973
		DE	2231723 A	17-01-1974
		AT	339228 B	10-10-1977
		AT	203873 A	15-02-1974
		FR	2177038 A	02-11-1973
		GB	1420497 A	07-01-1976
		JP	49013473 A	05-02-1974
		NL	7303934 A, B,	25-09-1973
		US	4204017 A	20-05-1973
US 3931077 A	06-01-1976	JP	858449 C	16-05-1977
		JP	49098445 A	18-09-1974
		JP	51030898 B	03-09-1976
		DE	2401320 A	18-07-1974
		FR	2213974 A	09-08-1974
		GB	1405391 A	10-09-1975
US 5677038 A	14-10-1997	DE	19510315 A	26-09-1996
		CA	2172223 A	23-09-1996
		CN	1134966 A	06-11-1996
		CZ	9600834 A	13-11-1996
		EP	0733691 A	25-09-1996
		JP	8259906 A	08-10-1996
		PL	313402 A	30-09-1996

THIS PAGE BLANK (USFTO)